

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-119834
(P2002-119834A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-70-J [*] (参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	5 0 0 4 D 0 0 6
53/22		53/22	4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z 4 G 1 4 0

特許請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-314932 (P2000-314932)
(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000.10.16)

(71) 出願人 000176752
三菱化工機株式会社
神奈川県横浜市川崎区大川町2番1号
(72) 発明者 伊藤 仁志
神奈川県横浜市神奈川区菅田町407番8号
(72) 発明者 谷口 浩之
東京都世田谷区深沢5丁目6番8号
Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA31 MB04 MC02
KO02X NA46 NA50 NA62
NA63 PA02 PB08 PC01 PC80
4G04D EB33 FA02 FB08 FC01 FE01
4G14D EB37 FA02 FB09 FC01 FE01

(54) 【発明の名称】 無機水系分離膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Pd系膜膜に発生したピンホールを効果的に塞ぐことができ、Pd系水系分離膜の歩留まりが向上し、製造費を大幅に低減することができると共に、高透過性のPd系水系分離膜を容易に製造することができる無機水系分離膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 水系含有ガスから水系を選択的に透過分離する無機水系分離膜の製造方法において、多孔質担体の表面にパラジウム系薄膜を形成させたのち、薄膜のピンホールを探索し、探索したピンホール部にパラジウムを主体とした合金若しくはパラジウムと合金化する金属を被覆し、被覆した金属がパラジウムと合金化する温度で加熱処理してパラジウム系水系分離膜を製造する無機水系分離膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素含有ガスから水素を選択的に透過分離する無機水素分離膜の製造方法において、多孔質担体の表面にパラジウム若しくはパラジウムを主体とした合金の薄膜を形成させたのち、薄膜のピンホールを探索し、探索したピンホール部にパラジウムを主体とした合金若しくはパラジウムと合金化する金属を被着し、被着した金属がパラジウムと合金化する温度で加熱処理してパラジウム系水素分離膜を製造する無機水素分離膜の製造方法。

【請求項2】 水素含有ガスから水素を選択的に透過分離する無機水素分離膜の製造方法において、多孔質担体の表面にパラジウム及びパラジウムと合金化する金属の薄膜を積層形成させたのち、薄膜のピンホールを探索し、探索したピンホール部にパラジウムを主体とした合金若しくはパラジウムと合金化する金属を被着し、薄膜及びピンホール部に被着した金属を合金化する温度で加熱処理してパラジウム系水素分離膜を製造する無機水素分離膜の製造方法。

【請求項3】 ピンホール部に被着する金属が、ペースト状金属であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の無機水素分離膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素含有ガスから水素を選択的に透過分離する無機水素分離膜の製造方法に関し、更に詳しくは、多孔質担体の表面にパラジウム若しくはパラジウムを主体とした合金の薄膜を被着した無機水素分離膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水素含有ガスは、天然ガス、LPG、ナフサ、灯油又はメタノールなどを原料として、水蒸気改質法や部分酸化法などにより製造されており、それらの方法で製造された水素含有ガスから純水素を回収し、燃料電池、半導体製造、金属精錬、油脂製造又は石油精製などに使用されている。

【0003】 従来、前記水素含有ガスから純水素を回収する方法としては、溶液吸収法、吸着法又は深冷分離法などにより水素以外の不純物を分離除去して純水素を回収する方法や水素分離膜により水素を透過分離させて純水素を回収する膜分離法などがあり、そのなかでも、膜分離法は、省エネルギーで分離効率もよく、また、簡易な装置構成であることなどから注目されている。

【0004】 前記膜分離法に用いられる水素分離膜としては、ポリイミドやポリスルホンなどの有機高分子膜、多孔質セラミックス膜及びパラジウムやパラジウム合金などの薄膜（以下Pd系薄膜という。）を多孔質担体の表面に被着させた無機水素分離膜が用いられている。

【0005】 前記有機高分子膜においては、耐熱性や高温時の分離効率低下などの問題があり、また、多孔質セ

ラミックス膜は分離効率が低い問題があるが、パラジウム系膜を多孔質担体の表面に被着させた無機水素分離膜（以下Pd系水素分離膜という。）は、耐熱性もあり、極めて高純度の水素を得ることができる。

【0006】 前記多孔質担体の表面に被着されるPd系薄膜の被着方法としては、Pd系薄膜を、多孔質担体の表面に気相化学反応法や真空蒸着法などで被着させる方法（特開昭62-121616号公報）、多孔質担体の表面を化学的に活性化処理したのち化学メッキして被着させる化学メッキ法（特開昭62-273030号公報）、金属多孔質担体の表面に電気メッキで被着させる電気メッキ方法（特開平4-326931号公報）、又は、多孔質担体の表面に化学メッキ法で被着させたのちに、電気メッキ法で更に被着させる方法（特開平5-137979号公報）などがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の方法で製造されたPd系水素分離膜は、いずれも、担体として、ガラス、セラミックス又は合金などの多孔質担体を使用され、また、Pd系薄膜は強度や水素透過速度などから、1〜50μmの厚さで被着されているが、膜厚が極めて薄いため強度も弱く、多孔質担体の表面の粗さに起因してピンホールが生じ易く、歩留まりが悪い問題があり、また、Pd系薄膜のピンホールを防止するためには、多孔質担体の表面粗さの品質管理を厳しく行う必要があるため、作業が煩雑となると共にPd系水素分離膜の製造費も高価化となる問題がある。更に、膜厚を厚くして強度を高めようすると、透過効率の低下、製造コストの増加及び装置の過大化などの問題が生じてくるため限界があり、Pd系薄膜のピンホール発生を完全に防止することは困難である。

【0008】 本発明は従来のPd系水素分離膜の製造方法におけるPd系薄膜のピンホール発生を防止する困難性に鑑みて成されたものであり、発生したピンホールを効果的に塞ぐことができ、Pd系水素分離膜の歩留まりが向上し、製造費を大幅に低減することができると共に、高透過性のPd系水素分離膜を容易に製造することができる無機水素分離膜の製造方法を提供する目的で成されたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、請求項1に記載した発明においては、水素含有ガスから水素を選択的に透過分離する無機水素分離膜の製造方法において、多孔質担体の表面にパラジウム若しくはパラジウムを主体とした合金の薄膜を形成させたのち、薄膜のピンホールを探索し、探索したピンホール部にパラジウムを主体とした合金若しくはパラジウムと合金化する金属を被着し、被着した金属がパラジウムと合金化する温度で加熱処理してパラジウム系水素分離膜を製造する無機水素分離膜の製造方法である。前記の方法により、従来の

Pd系薄膜にピンホールが発生してPd系水系分離膜全体を廃棄又はPd系薄膜を剥離し直していたが、ピンホールが発生しても十分使用が可能となるため、歩留まりが向上する。また、Pd系水系分離膜の低価格化が図れると共にピンホールがないため、高透過性であるPd系水系分離膜を容易且つ確実に製造することができる。

【0010】請求項2に記載した発明においては、水系含有ガスから水系を選択的に透過分離する無機水系分離膜の製造方法において、多孔質担体の表面にパラジウム及びパラジウムと合金化する金属の薄膜を積層形成させたのち、薄膜のピンホールを探索し、探索したピンホール部にパラジウムを主体とした合金若しくはパラジウムと合金化する金属を被覆し、薄膜及びピンホール部に被覆した金属を合金化する温度で加熱処理してパラジウム系水系分離膜を製造する無機水系分離膜の製造方法である。前記の方法により、従来はPd系薄膜にピンホールが発生してPd系水系分離膜全体を廃棄又はPd系薄膜を剥離し直していたが、ピンホールが発生しても十分使用が可能となるため、歩留まりが向上する。また、Pd系水系分離膜の低価格化が図れると共にピンホールがないため、高透過性であるPd系水系分離膜を容易且つ確実に製造することができる。

【0011】また、請求項3に記載した発明は、請求項1又は請求項2記載の製造方法におけるピンホール部に被覆する金属が、ペースト状金属であることを特徴とする無機水系分離膜の製造方法である。前記の方法により、Pd系薄膜に発生したピンホールを容易且つ確実に塞ぐことができるため、更に低価格化が図れる。

【0012】また、前記において、Pd系薄膜のピンホールを探索する方法としては、ヘリウムリークディテクタや顕微鏡などにより探索することができる。なお、ヘリウムリークディテクタとは、対象物の中側を真空ポンプで減圧し、外部からヘリウムを吹きかけてリークしたヘリウム量を測定することによりピンホールを探索する装置である。更に、前記加熱処理温度は、Pd系薄膜の被覆方法やピンホール部に被覆する金属により決定されるが、例えば、Pd系薄膜のピンホールに銀ペーストを適用した場合には、加熱処理温度が、700~1000℃が好ましく、700℃よりも低いと合金化しにくく、1000℃よりも高いと銀ペーストや薄膜成分が飛散する恐れがある。

【0013】また、ピンホール部に被覆する金属の形態としては、ペースト状金属や薄板状金属が用いられるが、対象物との接着性がよく、また、ピンホール部に入りやすく、更に、合金化しやすいなどの理由からペースト状金属が好ましい。なお、ペースト状金属としては、銀ペースト、銀/パラジウムペースト、金ペースト、銅ペースト又はニッケルペーストなどを用いることができるが、価格や溶融温度が低く加熱処理が容易なことから銀ペーストを用いるのが好ましい。また、本発明は、新

たなPd系水系分離膜を製造する方法のほかに、使用済のPd系水系分離膜に発生したピンホールを補修する場合についても適用することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明の実施の形態を具体的に説明する。しかしこれらの実施例は本発明を説明するために示すものであり、発明の範囲を限定するものではない。

【0015】

10 【実施例1】（実施例1）多孔質セラミックス担体に気電解メッキ法でパラジウムの薄膜を形成させたのち、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索してピンホール部に銀ペーストを塗布し、還元性雰囲気中で900℃に加熱し、10時間その温度に保持する加熱処理により、銀ペーストとパラジウムの薄膜を合金化し、膜厚が10μmのパラジウム系薄膜が被覆された無機水系分離膜を製造した。その結果、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索したときのリーク量が $7.0 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ から $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ に減少した。

20 【0016】（実施例2）多孔質セラミックス担体に気電解メッキ法でパラジウムの薄膜を形成させ、更に、電気メッキ法で銀の薄膜を形成させたのち、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索してピンホール部に銀ペーストを塗布し、還元性雰囲気中で900℃に加熱し、10時間その温度に保持する加熱処理により、全体を合金化し、パラジウム77wt%、銀23wt%で膜厚が10μmのパラジウム系薄膜が被覆された無機水系分離膜を製造した。その結果、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索したときのリーク量が $6.0 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ から $3.5 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ に減少した。

30 【0017】（実施例3）多孔質セラミックス担体に気電解メッキ法でパラジウムの薄膜を形成させ、更に、電気メッキ法で銀の薄膜を形成させたのち、還元性雰囲気中で900℃に加熱し、10時間その温度に保持する加熱処理により合金化し、パラジウム77wt%、銀23wt%で膜厚が10μmのパラジウム系薄膜を形成したのち、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索してピンホール部に銀ペーストを塗布し、還元性雰囲気中で700℃に加熱し、10時間その温度に保持する加熱処理により、銀ペーストとパラジウム合金膜を合金化して無機水系分離膜を製造した。その結果、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索したときのリーク量が $6.0 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ から $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ に減少した。

40 【0018】（実施例4）多孔質セラミックス担体に気電解メッキ法でパラジウム薄膜を形成させ、更に、電気メッキ法で銀薄膜を形成させ、還元性雰囲気中で900℃に加熱して、10時間その温度に保持する加熱処理によ

(4)

特開2002-119834

5

り合金化し、パラジウム77wt%、銀23wt%で膜厚が10μmのパラジウム系薄膜を形成したのち、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索し、ピンホール部にパラジウムと銀の合金膜を貼着して還元性雰囲気中で900℃に加熱し、10時間その温度に保持する加熱処理により、パラジウム合金膜同士を合金化して無機水系分離膜を製造した。その結果、ヘリウムリークディテクタでピンホールを探索したときのリーク量が $6.0 \times$

6

$10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ から $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pam}^3/\text{s}$ に減少した。

【0019】

【発明の効果】発生したピンホールを効果的に塞ぐことができ、Pd系水系分離膜の歩留まりが向上し、製造費を大幅に低減することができると共に、高透過性のPd系水系分離膜を容易に製造することができる無機水系分離膜の製造方法である。